

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-131313

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

---

(51)Int.Cl.

G01N 33/20  
B03B 5/30  
G01N 1/36  
G01N 1/28  
G01N 15/02

---

(21)Application number : 10-306693

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 28.10.1998

(72)Inventor : ONO TAKATOSHI  
CHINO ATSUSHI

---

(54) SECONDARY TREATMENT METHOD OF INCLUSION AND PRECIPITATE CONTAINED IN STEEL SAMPLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary treatment method for inclusion and precipitate contained in steel sample by which inclusions and precipitates contained in steel samples can be treated so that their qualitative analysis and size distribution measurement may be carried out with accuracy even when the carbon contents of the samples are high.

SOLUTION: At the time of conducting qualitative analysis and particle size analysis on inclusions and precipitates contained in a steel sample, a residue obtained by melting the iron matrix in the sample is dispersed in a dispersion medium previously put in a container and having a density of 2.10-3.22 (g/cm<sup>3</sup>) and, after the residue is fractionated into floating substances and precipitates, the precipitates are collected. Any dispersion medium can be used as far as the medium meets the requirements, but, when the handling easiness is taken into consideration, dibromomethane, 1,1,2,2-tetrabromomethane, dibromoethane, or iodomethane is recommended. When one or more kinds of dispersion media selected from among the above-mentioned media are used, the purpose of this invention can be accomplished.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
G 0 1 N 33/20		G 0 1 N 33/20	G 2 G 0 5 5
B 0 3 B 5/30		B 0 3 B 5/30	4 D 0 7 1
G 0 1 N 1/36		G 0 1 N 15/02	Z
1/28		1/28	Z
15/02			G
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-306693	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成10年10月28日(1998.10.28)	(72)発明者	小野 隆俊 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72)発明者	千野 淳 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74)代理人	100097272 弁理士 高野 茂
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法

(57)【要約】

【課題】 炭素含有量の高い鉄鋼試料であっても、目的とする介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができる鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法を提供する。

【解決手段】 鉄鋼試料中の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定に際して、鉄鋼試料の鉄マトリックスを溶解して得られた残渣を、あらかじめ容器に入れた密度2.10～3.22(g/cm<sup>3</sup>)の分散媒中に分散して、浮上物と沈殿物に分別したのち、沈殿物を回収する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄鋼試料中の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定に際して、鉄鋼試料の鉄マトリックスを溶解して得られた残渣を、あらかじめ容器にいれた密度2.10～3.22 (g/cm<sup>3</sup>) の分散媒中に分散して、浮上物と沈殿物に分別したのち、沈殿物を回収することを特徴とする鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法。

【請求項2】 請求項1記載の分散媒が、ジブロモメタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、ジブロモエタン、ヨードメタンのうちの少なくとも一種以上を含むことを特徴とする鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法。

【請求項3】 沈殿物を回収する方法が、浮上物と沈殿物に分別したのち、浮上物と沈殿物を含んだまま上記分散媒全体を凝固させ、浮上物を含んだ部分と沈殿物を含んだ部分を分離して、引き続き、沈殿物を含んだ部分の分散媒を融解し、さらに分散媒を沈殿物と濾別することにより、沈殿物を回収することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄鋼試料中の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行う方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】鉄鋼材料中に存在する介在物・析出物は、その存在形態、化学組成、粒径、量により品質特性に多大な影響を及ぼす。そのため、介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を行なうことは鉄鋼製品の出荷管理や品質特性評価、あるいは、鉄鋼プロセスの解析を行う上で非常に重要な項目のひとつとなっている。

【0003】介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を行なうには、まず始めに、鉄鋼試料中より目的とする介在物・析出物を抽出しなければならない。そして、抽出された介在物・析出物の全重量を測定して、これをもとに定量分析や粒度分布測定を実施する。

【0004】一般に、鉄鋼試料中の介在物・析出物を抽出する方法には、酸溶解抽出法、ハロゲン-有機溶剤抽出法、電解抽出法があるが、これらの方法では、炭素含有量の高い鉄鋼試料の場合、固溶炭素が抽出後の残渣中に炭素単体として多量に含まれるため、炭素以外の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うためには、あらかじめ炭素を除去しておかなければならない。

【0005】従来より、炭素を除去する方法には、あらかじめ鉄鋼試料を熱処理する方法、あるいは、抽出後の残渣を処理する方法（以下、二次処理という）が知られている。

【0006】あらかじめ鉄鋼試料を熱処理する方法は、

特開平8-292187号公報で開示されており、炭素含有量の高い鉄鋼試料の場合に、鉄鋼試料中の介在物・析出物を抽出する前に、あらかじめ鉄鋼試料を水素-水蒸気ガス雰囲気下で800～1000℃の温度で50～100時間脱炭処理することにより、鉄鋼試料中の炭素含有量を0.01%以下に低減させて、鉄鋼試料より介在物・析出物を抽出後、定量分析や粒度分布測定を行うものである（以下、先行技術1）。

【0007】また、抽出後の残渣を二次処理する方法

10 は、酸溶解抽出法により得られた残渣を、引き続き、飽和過マンガン酸カリウム水溶液で処理して、前記抽出法で完全に溶解除去できなかった鉄鋼試料中の炭素や炭化物・窒化物を除去して、介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を行うものである（鉄と鋼、77（1991）、p2163。以下、先行技術2）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行技術1は熱処理を施すため、特定の介在物や析出物の化学組成や粒度分布が変化してしまい、鉄鋼試料中に存在していたままの状態の情報が得られず、結果的に介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができないという問題がある。

20 【0009】また、先行技術2は、炭素含有量の多い鉄鋼試料の場合、試料中の炭化物・窒化物あるいは固溶炭素が多くなるため、抽出された残渣中から炭素を完全に取り除くために、飽和過マンガン酸カリウム水溶液で長時間の処理を行う必要が生じる。そのため、定量分析や粒度分布測定の対象となる介在物・析出物までも溶解されてしまい、結果的に定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができないという問題がある。

30 【0010】従って、本発明は、炭素含有量の高い鉄鋼試料であっても、目的とする介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができる鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法を提供することを目的とする。

【0011】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、炭素の密度と、定量分析や粒度分布測定の対象となる介在物・析出物の密度が異なることに着目して、分別を行なうために最適な分散媒の特性や、分別後に介在物・析出物を定量的に回収する方法を検討した。

【0012】本発明は、上記検討結果から得られたものであり、前記課題を解決するための本発明の手段は以下の通りである。

50 【0013】（1）鉄鋼試料中の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定に際して、鉄鋼試料の鉄マトリックスを溶解して得られた残渣を、あらかじめ容器にいれた密度2.10～3.22 (g/cm<sup>3</sup>) の分散媒中に分散して、浮上物と沈殿物に分別したのち、沈殿物を回収す



ることを特徴とする鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法（第1発明）。

【0014】（2）前記第1発明の分散媒が、ジブロモメタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、ジブロモエタン、ヨードメタンのうちの少なくとも一種以上を含むことを特徴とする鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法（第2発明）。

【0015】（3）前記第1発明又は第2発明において、沈殿物を回収する方法が、浮上物と沈殿物に分別したのち、浮上物と沈殿物を含んだまま上記分散媒全体を凝固させ、浮上物を含んだ部分と沈殿物を含んだ部分を分離して、引き続き、沈殿物を含んだ部分の分散媒を融解し、さらに分散媒を沈殿物と濾別することにより、沈殿物を回収することを特徴とする鉄鋼試料中の介在物・析出物の二次処理方法（第3発明）。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について発明に至った経緯とともに説明する。

【0017】鉄鋼試料中の介在物・析出物を抽出するに際して、先ず鉄鋼試料の鉄マトリックスを酸溶解抽出法、ハロゲン-有機溶剤抽出法、電解抽出法で溶解する。これらの方法では、鉄鋼試料中の固溶炭素は、炭素単体として残渣中に抽出される。炭素含有量の高い鉄鋼試料の場合、固溶炭素が抽出後の残渣中に炭素単体として多量に含まれるため、炭素以外の介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うためには、残渣中の炭素をあらかじめ除去しておく必要がある。

【0018】このような炭素は化学的に安定であるため溶解が困難であるが、強力な酸化剤で酸化してガス化する方法、あるいは酸化性雰囲気中で燃焼してガス化する方法を使用すれば除去できる。

【0019】しかし、これらの方法では、介在物・析出物の組成が変化するのみならず、これらが凝集して粒度分布が変化してしまったり、あるいは、ガス化後の介在物・析出物を定量的に回収することができず、結果的に介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができない。

【0020】そこで、本発明者は残渣中の炭素を物理的に分別する方法を検討した。残渣中の炭素と介在物・析出物は、両者の密度が異なることに着目して、分別を行なうために最適な分散媒を検討し、さらに、分別後に介在物・析出物を定量的に回収する方法を検討した。その結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0021】本発明の分散媒に求められる最も重要な特性は密度である。分散媒の密度が炭素の密度よりも大きく、かつ、酸化物系、窒化物系、炭化物系、硫化物系の介在物・析出物の密度より小さいことが必須である。かかる観点から、本発明の分散媒の密度は、室温で2.10～3.22（g/cm<sup>3</sup>）の範囲に限定される。密度が2.10（g/cm<sup>3</sup>）未満であれば、炭素は浮上せず、

介在物・析出物とともに沈降してしまうため、沈殿物として介在物・析出物のみを分別することができない。また逆に、密度が3.22（g/cm<sup>3</sup>）を越えると、介在物・析出物は沈降せず、固溶していた炭素とともに浮上してしまうため、やはり介在物・析出物のみを分別することができない。

【0022】その他の特性としては、介在物・析出物と化学的に反応しないこと、分散媒自体が空気や湿気、あるいは光によって変質しないこと、介在物・析出物と濡れ性がよいことが必要である。また、分散媒の状態としては、固体、液体、気体、あるいは、その他の状態を特に限定するものではないが、取り扱い易さの点から、常温で液体のものが推奨される。

【0023】本発明の分散媒としては、上記の分散媒の特性を満たすものであれば良いが、取り扱い易さを加味した場合、分散媒には、ジブロモメタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、ジブロモエタン、ヨードメタンが推奨される。本発明ではこれらのうちの少なくとも一種以上を使用すれば良い。

【0024】また、最終的に、分散媒の密度が2.10～3.22（g/cm<sup>3</sup>）の範囲を外れなければ、相分離を起こさない液体を前記分散媒に添加してもよい。

【0025】上記方法によって沈殿物として分別した介在物・析出物を、定量分析や粒度分布測定をより精度良く行うためには、分散媒中から沈殿物を確実に回収する必要がある。そこで、分散媒中から沈殿物を回収する方法を検討した。

【0026】沈殿物を回収するには、吸引器を使用して分散媒自体が流動しないようにしながら、浮上物あるいは沈殿物を静かに吸引して回収してもよいが、この方法は、作業能率が低く、また作業の安定性に幾分劣る。

【0027】分散媒中から沈殿物を確実にまた能率良く回収するには、分散媒中で分別が完了したのち、分散媒全体を凝固させ、浮上物を含んだ部分と沈殿物を含んだ部分を分離して、引き続き、沈殿物を含んだ部分の分散媒を融解し、さらに分散媒を沈殿物と濾別することにより、沈殿物を回収する方法が推奨される。

【0028】また、凝固後に浮上物を含んだ部分と沈殿物を含んだ部分を分離する方法として、凝固後に容器ごと切断する方法、あるいは、あらかじめ上下に分割可能な構造の容器中で分別・凝固を行い、凝固後容器を上下に分割する方法があるが、浮上物と沈殿物を分離できる方法であればどのような方法でもよく、特に前記方法に限定されるものではない。

【0029】上記のようにして、残渣中の炭素と介在物・析出物を物理的に分別すると、介在物・析出物の化学組成や粒度分布が変化せないで、鉄鋼試料中に存在していたままの状態で分別でき、その結果、目的とする介在物・析出物の定量分析や粒度分布測定を精度良く行うことができる。

【0030】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

【0031】鋼試料には、化学成分がC：0.12%、Si：0.05%、Mn：0.4%、P：0.01%、S：0.01%、sol.Al：0.05%、N：0.004%である鋳片を使用した。この鋼試料を30mm×30mm×60mmの角材に切り出して、試料表面をエメリー紙で研磨し、メタノール中で超音波洗浄し、乾燥した。そして、液温60℃の10%臭素-メタノール溶液中で試料全量を溶解したのち、孔径0.2μmのニュークリポアフィルタ上に残渣を捕集した。

【0032】鋼試料の溶解に使用した10%臭素-メタノール溶液は、鉄マトリックスを溶解すると同時に試料中に含まれる硫化物や炭化物も溶解する。実際に得られた残渣のX線回折パターンを測定すると、硫化物や炭化物は認められず、炭素単体と酸化物系および窒化物系の介在物・析出物であった。次にこの残渣に含まれる元素を定量した。炭素は、通常の燃焼赤外線吸収法によって

定量した。また、Al、Si、Mg、Ca、Zrは、残渣をアルカリ融剤で溶解後、常法によりプラズマ発光分光分析計によって定量した。

【0033】次に、容器（高さ80mm、内径8mmの試験管）に、表1に示した各種分散媒を用意して、約3ml入れておき、その中に前記で得た残渣約20mgを分散したのち、約半日静置して浮上物と沈殿物に分別した。次いで、容器を冷却して、浮上物と沈殿物を含んだままの分散媒を凝固させた後、浮上物を含んだ部分と沈殿物を含んだ部分を分離し、沈殿物を含んだ部分の分散媒を融解して、分散媒を沈殿物と濾別して、沈殿物を回収して、その中に含まれる元素を前記と同じ方法によって定量し、前記で求めた各元素の定量値との比から回収率を求めた。回収率の結果を併せて表1に示した。なお、分散媒の密度は、JISK2249目盛りピクノメーターI型密度試験法にしたがって測定した。

【0034】

【表1】

区分	No.	分散媒		沈殿物に含まれる各元素の回収率(%)						
		分散媒の密度 (比重)	分散媒の成分(v1%)	介在物・析出物						
				炭素	Al	Si	Mg	Ca	Zr	
比較例	1	1.31	ジクロロメタン	98.8	99.5	95.9	96.3	98.2	99.0	
	2	1.80	ジクロロメタン(60%)+シブロモメタン(40%)	92.5	95.3	98.7	97.6	98.4	99.2	
	3	2.09	ジクロロメタン(35%)+シブロモメタン(65%)	90.2	97.9	99.1	98.6	97.3	96.9	
発明例	4	2.11	ジクロロメタン(33%)+シブロモメタン(67%)	1.0	89.8	95.2	99.8	95.9	98.6	
	5	2.15	ジクロロメタン(30%)+シブロモメタン(70%)	0.3	98.5	94.5	95.3	97.4	95.9	
	6	2.27	ジクロロメタン(20%)+シブロモメタン(80%)	0.5	99.2	99.0	95.6	98.0	94.8	
	7	2.48	シブロモメタン	1.0	99.0	98.1	97.6	98.3	97.5	
	8	2.58	ジヨードメタン(10%)+シブロモメタン(90%)	0.3	89.9	100.0	97.2	95.1	95.6	
	9	2.75	ジヨードメタン(30%)+シブロモメタン(70%)	0.4	98.4	98.8	95.6	98.1	97.2	
	10	2.98	ジヨードメタン(60%)+シブロモメタン(40%)	0.1	98.5	97.5	97.2	98.9	100.0	
比較例	11	3.21	ジヨードメタン(87%)+シブロモメタン(13%)	0.2	100.0	98.2	98.5	97.8	99.5	
	12	3.24	ジヨードメタン(90%)+シブロモメタン(10%)	1.0	30.2	14.9	22.6	14.5	2.0	
	13	3.30	ジヨードメタン	0.5	5.6	3.0	0.1	2.1	6.0	
発明例	14	2.94	1,1,2,2-テトラブプロモエタン	0.5	97.8	100.0	98.9	96.3	95.3	
	15	2.16	ジブプロモエタン	0.6	96.7	95.8	98.4	97.6	98.0	
	16	2.28	ヨードメタン	1.1	100.0	100.0	99.9	98.1	98.6	
	17	2.72	1,1,2,2-テトラブプロモエタン(50%)+シブロモメタン(50%)	0.9	98.2	95.8	97.4	98.8	100.0	
	18	2.50	四塩化炭素(10%)+シブロモメタン(90%)	1.0	99.9	98.6	95.8	97.8	98.5	
	19	2.27	ジクロロメタン(20vol1%)+シブロモメタン(80vol1%)	0.3	99.5	100.0	95.4	97.5	98.2	
	20	2.58	ジヨードメタン(10%)+シブロモメタン(90%)	0.4	94.5	98.6	98.4	96.8	97.1	

【0035】比較例No. 1～3は、分散媒の密度が本発明の範囲よりも小さいために、介在物・析出物とともに炭素も沈殿してしまい、炭素が除去できなかった。

【0036】比較例No. 12・13は、分散媒の密度が本発明の範囲よりも大きいために、炭素とともに介在物・析出物も浮上してしまい、介在物・析出物の十分な回収ができなかった。

【0037】一方、本発明の範囲内である発明例No. 4～11および発明例No. 14～20は、鉄鋼試料中より抽出した残渣から、炭素を除去でき、かつ、介在物・析出物を高率回収できた。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、炭素含有量の高い鉄鋼試料であっても、残渣中の炭素と介在物・析出物を確実に

9

10

に分別し、また、介在物・析出物の化学組成や粒度分布を変化させずに、鉄鋼試料中に存在していたままの状態

\*析や粒度分布測定を精度良く行うことができるようになり、また抽出作業も簡便である。

で分別できるので、目的とする介在物・析出物の定量分\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I G O I N	1/28	テーマコード(参考) K
Fターム(参考)	2G055 AA03 BA01 BA20 CA01 CA02 CA03 CA19 CA29 EA02 EA04 EA05 FA02 FA05 4D071 AA44 DA20			